

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-295269

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 83/07	L R P	8319-4J		
B 0 1 J 31/28		Z 7821-4G		
C 0 8 K 5/16				
C 0 8 L 83/05				

審査請求 未請求 請求項の数8(全14頁)

(21)出願番号	特願平4-309859	(71)出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー GENERAL ELECTRIC COMPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネクタディ、リバーロード、1番
(22)出願日	平成4年(1992)11月19日	(72)発明者	クリス・アレン・サンブター アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコティア、キル・ドライブ、22番
(31)優先権主張番号	8 0 0 3 1 1	(72)発明者	ラリー・ネイル・ルイス アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スコティア、ハーベスト・ドライブ、7番
(32)優先日	1991年11月29日	(74)代理人	弁理士 生沼 徳二
(33)優先権主張国	米国(US)		
(31)優先権主張番号	9 5 5 9 8 7		
(32)優先日	1992年10月13日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物、予備生成済み潜伏性白金触媒およびその調製方法

(57)【要約】

【目的】 室温下において高い貯蔵安定性を有し乍らも硬化時間が改善された、一液型の熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供する。

【構成】 熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を、(A) ビニルオルガノポリシロキサン流動体、(B) 水素化ケイ素シロキサン、及び、(C) 予備生成済潜伏性白金触媒(preformed latent platinum catalyst)で構成する。この白金触媒(C)は、上記成分(A) 及び/或いは(B) が存在しない状態で、0価の白金錯体と、有機窒素化合物との反応により得られる。この有機窒素化合物は、アゾカルボン酸エステル等の脂肪族窒素化合物、或いは、2,2'-ジピリジン等の複素環式芳香族窒素化合物であり、且つ、 $(-)_n Q-N=Q'(-)_m$ 、(Q, Q' は炭素基又は窒素基; n=2, 3; m=1, 2) で表される多価の特性構造単位を有するものである。

BEST AVAILABLE COPY

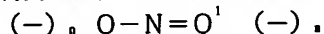
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ビニルオルガノポリシロキサン流動体、

(B) 水素化ケイ素シロキサン、および

(C) 前記成分(A)と前記成分(B)との間における付加反応を促進するために有効な量の予備生成済み潜伏性白金触媒の諸成分から成っていて、

前記予備生成済み潜伏性白金触媒は、前記成分(A)、前記成分(B)またはそれらの混合物が実質的に存在しない状態において0価の白金錯体と白金1モル当り1.0～60モルの有機窒素化合物とを反応させることによって調製され、かつ前記有機窒素化合物は、式

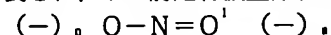


(式中、Qは炭素基または窒素基、Q'は炭素基または窒素基、nは2または3に等しい整数、そしてmは1または2に等しい整数である)によって表わされる多価の特性構造単位を有する脂肪族窒素化合物、複素環式芳香族窒素化合物およびそれらの混合物から成る群より選ばれた1者であることを特徴とする、50℃で少なくとも5日間の促進老化試験期間後において実質的な粘度上昇を示さない熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項2】 (A) 100重量部のビニルオルガノポリシロキサン流動体、

(B) 1～20重量部の水素化ケイ素シロキサン、および

(C) 前記成分(A)と前記成分(B)との間における付加反応を促進するために有効な量の予備生成済み潜伏性白金触媒の諸成分から成っていて、前記予備生成済み潜伏性白金触媒は前記成分(A)、前記成分(B)またはそれらの混合物が実質的に存在しない状態において0価の白金錯体と白金1モル当り1.0～60モルの有機窒素化合物とを反応させることによって調製され、かつ前記有機窒素化合物は式



(式中、Qは炭素基または窒素基、Q'は炭素基または窒素基、nは2または3に等しい整数、そしてmは1または2に等しい整数である)によって表わされる多価の特性構造単位を有する脂肪族窒素化合物、複素環式芳香族窒素化合物およびそれらの混合物から成る群より選ばれた1者であることを特徴とする、50℃で少なくとも5日間の促進老化試験期間後において実質的な粘度上昇を示さない熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

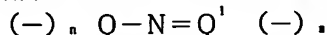
【請求項3】 前記ビニルオルガノポリシロキサン流動体がビニル基連鎖停止ジメチルポリシロキサン流動体である請求項1記載の熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項4】 前記水素化ケイ素シロキサンが水素化ケイ素メチルシロキサンである請求項1記載の熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項5】 前記予備生成済み潜伏性白金触媒を調製するために使用される前記有機窒素化合物が2, 2'-

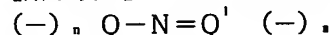
ビピリジン、アゾジカルボン酸ジエチル、アゾジカルボン酸ジイソプロピル、4-フェニル-1, 2, 4-トリアゾリン-3, 5-ジオンまたはアゾビストルオイルである請求項1記載の熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

【請求項6】 (a) 0価の白金錯体、(b) 前記0価の白金錯体1モル当り1.0～60モルの有機窒素化合物、並びに(c)成分(a)、(b)および(c)の合計量を100重量部とした場合に0～99重量部を占める不活性有機溶媒から成り、かつ前記有機窒素化合物が式



(式中、Qは炭素基または窒素基、Q'は炭素基または窒素基、nは2または3に等しい整数、そしてmは1または2に等しい整数である)によって表わされる多価の特性構造単位を有する脂肪族窒素化合物、複素環式芳香族窒素化合物およびそれらの混合物から成る群より選ばれた1者であるような混合物を0～100℃の温度に加熱することを特徴とする予備生成済み潜伏性白金触媒の調製方法。

【請求項7】 (a) 0価の白金錯体と、(b) 式



(式中、Qは炭素基または窒素基、Q'は炭素基または窒素基、nは2または3に等しい整数、そしてmは1または2に等しい整数である)によって表わされる多価の特性構造単位を有する脂肪族窒素化合物、複素環式芳香族窒素化合物およびそれらの混合物から成る群より選ばれた有機窒素化合物とを、オルガノポリシロキサン流動体が実質的に存在しない状態において反応させることによって得られることを特徴とする予備生成済み潜伏性白金触媒。

【請求項8】 前記有機窒素化合物がアゾジカルボン酸ジイソプロピル、アゾビスベンゾイル、アゾビス(N, N'-ジメチルホルムアミド)、4-メチル-1, 2, 4-トリアゾリン-3, 5-ジオン、1, 10-フェナントロリン、アゾジカルボン酸ジ-tert-ブチル、ネオクプロイン、アゾジカルボン酸ジベンジル、2, 2'-ビピリジン、アゾジカルボン酸ジエチル、4-フェニル-1, 2, 4-トリアゾリン-3, 5-ジオン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、キノリン、イソキノリン、4, 4'-ジピリジル、3, 3'-ジピリジル、2, 4'-ジピリジル、ベンゾイミダゾール、インダゾール、ジピリジルケトン、ピリジン、2, 2':6', 2''-テルピリジンまたは4, 4'-トリメチレンジピリジンである請求項7記載の予備生成済み潜伏性白金触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

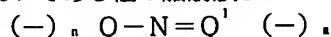
【産業上の利用分野】 本願は、1991年11月29日に提出された同時係属米国特許出願第07/800310号と関連を有している。本発明は、ビニルオルガノ

リシロキサン流動体、水素化ケイ素シロキサン流動体および予備生成済み潜伏性白金触媒 (preformed latent platinum catalyst) から成る熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するものである。更に詳しく言えば本発明は、シリコーン流動体が実質的に存在しない状態において0価の白金錯体と2, 2'-ビピリジン (BIPY) またはアゾジカルボン酸ジエチル (DEAD) のごとき有機窒素化合物とを反応させることによって得られる予備生成済み潜伏性白金触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明以前においては、チョーク (Chalk) の米国特許第3188299号明細書中に記載されているごとく、オルガノシリコーン組成物 (たとえば、アルケニルポリシロキサンとヒドロポリシロキサンの混合物) と窒素含有配位子を有する白金(II)触媒との安定な混合物が知られていた。チョークの特許明細書中には、BIPYのごとき窒素含有化合物で塩化白金酸を変性し得ることが開示されている。また、ブラウン (Brown) 等の米国特許第4374967号明細書中には、白金触媒、ヒドロシリコーン流動体およびビニルシリコーン流動体の混合物に対して複素環式芳香族窒素化合物を抑制剤として独立に添加し得ることが記載されている。その結果、より長い可使時間を有する低温シリコーンゲルが得られることになる。

【0003】更にまた、エックバーク (Eckberg) の米国特許第4670531号明細書中には貯蔵安定性を有する別の一液型硬化性オルガノポリシロキサン組成物が記載されているが、それによればDEADを抑制剤として独立に添加することが提唱されている。ジャニク (Janik) 等の米国特許第4584361、4791186および4801642号明細書中には、白金触媒を含有するシリコーン流動体混合物中においてある種の脂肪族*



(式中、Qは炭素基または窒素基、Q'は炭素基または窒素基、nは2または3に等しい整数、そしてmは1または2に等しい整数である) によって表わされる多価の特性構造単位を有する脂肪族窒素化合物、複素環式芳香族窒素化合物およびそれらの混合物から成る群より選ばれた1者であるような混合物を約0~100℃の温度に加熱することによって調製することができる。

【0006】

【実施例】本発明において使用される予備生成済み潜伏性白金触媒は、ある種のアルキルおよびアリール (2, 2'-ビピリジン) 白金(II)錯体の製法および電子スペクトルを記載したエヌ・チョードフリー (N. Chaudhury) 等の論文 [ジャーナル・オブ・オルガノメタリック・ケミストリー (Journal of Organometallic Chemistry)、第84巻 (1975年)、105~115頁] 中に示された白金錯体とは区別することができる。本発明の予備生成済み潜伏性白金触媒の調製に際して使用される0価

* たは脂環式トリアミンおよびアルケニルジアミンを抑制剤として独立に使用することにより、40℃までの温度下ではかかるシリコーン組成物に長期の貯蔵安定性を付与すると共に、135℃の温度下ではそれを高速で硬化させ得ることが記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】このように、長期間にわたる貯蔵安定性および高温下における硬化時間の改善は、一液型熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物の製造に際して独立に添加される各種の窒素含有抑制剤を白金触媒と共に使用することによって達成されてきた。しかしながら、白金触媒を用いた一液型熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物の室温下における貯蔵安定性および高温下における硬化時間を最適化することはシリコーン業界において今なお探求されている。なお、本明細書中において使用される「貯蔵安定性」という用語は50℃での促進老化条件下における安定性を意味し、また「硬化時間」という用語は120~150℃における硬化速度を意味する。

【0005】

【課題を解決する為の手段】本発明は、ある種の予備生成済み潜伏性白金触媒の使用により、50℃における促進老化条件下で測定される貯蔵安定性および150℃における硬化時間に優れた一液型の熱硬化性オルガノポリシロキサン (またはシリコーン) 組成物が得られるという発見に基づいている。かかる予備生成済み潜伏性白金触媒は、(a) 0価の白金錯体、(b) 0価の白金錯体1モル当り約1.0~約6.0モル (好ましくは約5~約30モル) の有機窒素化合物、並びに(c) 成分(a)、(b) および(c) の合計量を100重量部とした場合に0~約99重量部を占める不活性有機溶媒から成り、かつ有機窒素化合物が式

(1)

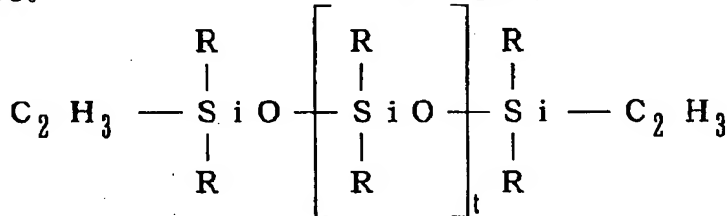
の白金錯体は、「スピーヤー (Speier) のヒドロシリル化触媒 $H_2 [PtCl_6] \cdot x H_2 O$ からビス (η -アルキン) 白金(0) およびその他の白金(0) 錯体を得るための簡便かつ新規な方法」と題するピーター・ビー・ヒッチコック (Peter B. Hitchcock) 等の論文 [オルガノメタリックス (Organometallics)、第6巻 (1987年)、191~192頁およびアンゲバンテ・ヘミー/インターナショナル・エディション・イン・イングリッシュ (Angew. Chem. Int. Ed. Engl.)、第30巻第4号 (1991年)、438~440頁] 中に一層詳しく記載されている。なお、カルステット (Karstedt) の米国特許第3775452号明細書中には0価の白金錯体の実例が示されている。

【0007】本発明に従えば、(A) ビニルオルガノポリシロキサン流動体、(B) 水素化ケイ素シロキサン、および(C) 成分(A) と成分(B) との間における付加反応を促進するために有効な量の予備生成済み潜伏性白金触媒の

諸成分から成っていて、予備生成済み潜伏性白金触媒は成分(A)、成分(B)またはそれらの混合物が存在しない状態において0価の白金錯体と白金1モル当り1.0~60モルの有機窒素化合物とを反応させることによって調製され、かつ該有機窒素化合物は式(1)によって表わされる多価の特性構造単位を有する脂肪族窒素化合物、複素環式芳香族窒素化合物およびそれらの混合物から成る群より選ばれた1者であることを特徴とする、50℃で少なくとも5日間の促進老化試験期間後において実質的な粘度上昇を示さない熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物が提供される。

【0008】本発明に従えばまた、(A)100重量部のビニルオルガノポリシロキサン流動体、(B)1~20重量部の水素化ケイ素シロキサン、および(C)成分(A)と成分(B)との間における付加反応を促進するために有効な量の予備生成済み潜伏性白金触媒の諸成分から成っていて、予備生成済み潜伏性白金触媒は成分(A)、成分(B)またはそれらの混合物が存在しない状態において0価の白金錯体と白金1モル当り1.0~60モルの有機窒素化合物とを反応させることによって調製され、かつ該有機窒素化合物は前記に定義されたごとくに式(1)の特性構造単位を有するものであることを特徴とする、50℃で少なくとも5日間の促進老化試験期間後において実質的な粘度上昇を示さない熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物が提供される。

【0009】式(1)の特性構造単位を有する有機窒素化合物は約100~2000好ましくは114~約1000の範囲内の分子量を有していればよく、またそれらはアゾジカルボン酸エステル、トリアゾリンジオン、アゾジケトンおよび複素環式芳香族窒素化合物の中から選ぶことができる。使用可能なアゾジカルボン酸エステルの実例としては、アゾジカルボン酸ジエチル、アゾジカルボン酸ジイソプロピル、アゾジカルボン酸ジブチル、アゾジカルボン酸ジ-tert-ブチルおよびアゾジカルボン酸ジベンジルが挙げられる。



*

【化1】

(2)

【0015】によって表わされるものが挙げられる。上記式中、 C_2H_5 はビニル基であり、Rはオレフィン性不飽和結合を含まない1価の $\text{C}_{(1-13)}$ 炭化水素基の中から選ばれた基であり、そしてtはビニルシロキサンに25℃で約100~200000センチポアズの粘度を付与するのに十分な値を持った正の整数である。Rは、メチル基、エチル基、プロピル基などのごとき炭素原子数1~8のアルキル基、フェニル基、メチルフェニル基、

*【0010】使用可能なトリアゾリンジオンの実例としては、4-フェニル-1,2,4-トリアゾリン-3,5-ジオンおよび4-メチル-1,2,4-トリアゾリン-3,5-ジオンが挙げられる。使用可能なアゾジケトンの実例としては、アゾビストルオイル、アゾビスベンゾイル、アゾビス(N,N-ジメチルホルムアミド)、アゾジカルボニルジピペリジン、およびアゾビスアセチルが挙げられる。

【0011】使用可能な複素環式芳香族窒素化合物の実例としては、2,2'-ビピリジン、1,10-フェナントロリン、ネオクプロイン、ピキノリン、テルピリジン、ビピラジン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン、キノリン、イソキノリン、4,4'-ジピリジル、3,3'-ジピリジル、2,4'-ジピリジル、ベンゾイミダゾール、インダゾール、ジピリジルケトン、ピリジン、2,2':6',2''-テルピリジンおよび4,4'-トリメチレンジピリジンが挙げられる。

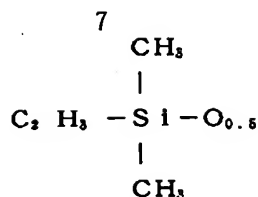
【0012】予備生成済み潜伏性白金触媒の調製に際して使用される不活性有機溶媒は、触媒の生成時において諸成分に対して不活性な任意の有機溶媒であればよい。その実例としては、トルエン、ヘキサン、ベンゼン、塩化メチレンおよびテトラヒドロフランが挙げられる。除外される溶媒は双極性の非プロトン性溶媒、水およびアルコールである。

【0013】本発明の一液型熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物中において使用されるビニルオルガノポリシロキサン流動体(以後は「ビニルシロキサン」と呼ぶ)は、約100~200000センチポアズの粘度を有すると共に、後記に定義されるような1個以上の有機基がケイ素原子に結合して成る全てのシロキシ単位を基準として約0.05~約3.5モル%好ましくは0.14~約2モル%のビニルシロキシ単位含量を有するものであればよい。好適なビニルシロキサンとしては、式

【0014】

【化1】

エチルフェニル基などのごとき単核アリール基、シクロヘプチル基のごときシクロアルキル基、並びに3,3,3-トリフルオロプロピル基のごときハロアルキル基の中から選ばれることが好ましい。なお、かかるビニルシロキサンは式

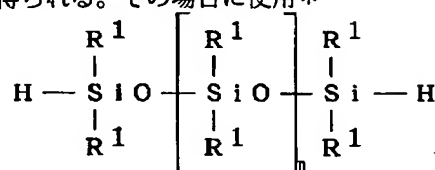


*される触媒は、トルエンスルホン酸または酸処理粘土のごとき温和な酸触媒であることが好ましい。酸処理粘土の実例としては、アメリカ合衆国ニュージャージー州エジソン市所在のエンゲルハルト社(Engelhard Corp.)によって製造販売されている硫酸活性化粘土であるフィルトロール(Filtrol)が挙げられる。平衡化反応が約85%まで進行した時点において、酸触媒を塩基で中和するか、あるいは(酸活性化粘土の場合には)それを単に濾過することにより、所望の線状重合体が得られる。また、過剰の環状体を留去すれば、低い揮発分含量を有する比較的純粋な線状重合体が得られるので好ましい。なお、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムのごときアルカリ金属水酸化物を触媒として使用することもできる。

【0017】本発明において使用される水素化ケイ素シロキサン流動体(単に「水素化ケイ素シロキサン」と呼ぶこともある)は、ケイ素原子に化学結合した水素原子を約0.04~約1.4重量%の割合で含有するものであればよい。かかる水素化ケイ素シロキサン流動体の一例としては、式

【0018】

【化2】



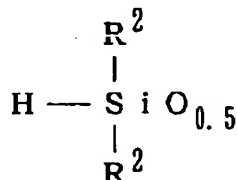
(3)

【0019】によって表わされる「カプラー」が挙げられる。上記式中、 R^1 はオレフィン性不飽和結合を含まない1価の $\text{C}_{(1-13)}$ 炭化水素基の中から選ばれた基であり、そして n は25℃で1~500センチポアズの粘度および化学結合したシロキシ単位の全モル数を基準として約3~9モル%のジオルガノヒドロシロキシ末端単位を「カプラー」に付与するのに十分な値を持った正の整数である。

【0020】本発明の熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物中に使用し得る水素化ケイ素流動体としてはまた、式(3)の水素化ケイ素カプラー以外にも、式

【0021】

【化3】

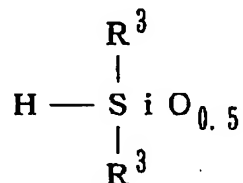


【0022】によって表わされる単位が SiO_2 単位と化学結合して成りかつ $(\text{R}^2 + \text{H})/\text{Si}$ 比が1.0~

2.7の範囲内にあるような水素化ケイ素樹脂を挙げることができる。更にまた、式

【0023】

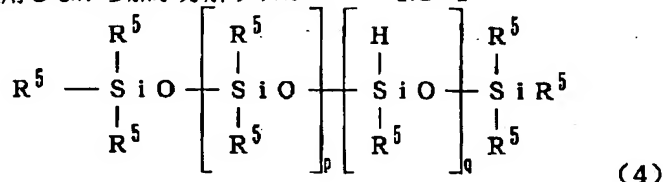
【化4】



【0024】によって表わされる単位が SiO_2 単位および $(\text{R}^3 + \text{H})/\text{Si}$ 比が1.2~2.7の範囲内にあるような水素化ケイ素樹脂も使用可能である。上記式中、 R^2 、 R^3 および R^1 は R^1 と同じくオレフィン性不飽和結合を含まない1価の $\text{C}_{(1-13)}$ 炭化水素基の中から選ばれた基である。

【0025】上記のごとき水素化ケイ素樹脂は、対応するヒドロクロシランを有機炭化水素溶媒の存在下で加水分解することによって製造することができる。一官能性のシロキシ単位および四官能性のシロキシ単位のみか

ら成る水素化ケイ素樹脂を得るためには、ジオルガノヒドロクロロシランをテトラクロロシランと共に加水分解すればよい。また、一官能性のシロキシ単位、二官能性のシロキシ単位および四官能性のシロキシ単位から成る水素化ケイ素樹脂を得るためには、ジオルガノヒドロクロロシラン、テトラクロロシランおよびジオルガノジクロロシランを特定の比率で使用しながら加水分解すれば*



【0028】によって表わされる線状の水素含有ポリシロキサンを挙げることができる。上記式中、 R^5 は R^1 と同じくオレフィン性不飽和結合を含まない1価のC(1-13)炭化水素基の中から選ばれた基であり、そしてpおよびqは25℃で1~1000センチポアズの粘度を有する重合体を与えるのに十分な値を持った整数である。式(4)の水素含有ポリシロキサンは、適当な水素含有シクロポリシロキサン、 R^5 置換基を有する適当なシクロポリシロキサン、および末端にトリオルガノシロキシ基を有する低分子量の線状連鎖停止剤を平衡化することによって製造することができる。

【0029】式(3)および(4)中並びに上記のごとき化学結合単位中において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 によって表わされる基は同じものであってもよいし、あるいは相異なるものであってもよい。これらの基は、メチル基、エチル基、プロピル基などのとき炭素原子数1~8のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基などのときシクロアルキル基、フェニル基、トリル基、キシリル基などのときアリール基、および3, 3, 3-トリフルオロプロピル基のときハロアルキル基の中から選ぶことができる。

【0030】式(3)の水素化ケイ素カプラーは、加水分解操作または酸触媒を用いた平衡化操作によって製造することができる。平衡化操作においては、適当なシクロテトラシロキサンと末端水素原子を有する低分子量の連鎖停止剤(たとえば、ジヒドロテトラオルガノジシロキサン)とが平衡化される。酸触媒を用いた平衡化反応は、ビニルシロキサンの製造に関して記載されたものとほぼ同じである。加水分解操作においては、適当なジオルガノヒドロクロロシランを適当量のジオルガノジクロロシランと共に加水分解することによって上記式(3)の水素化ケイ素カプラーが得られる。水素化ケイ素カプラーが得られた後、ストリッピングによってそれを不要の環状体から分離することができる。

【0031】本発明の熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物中には、ビニルシロキサン100重量部当り5~100重量部の充填剤を混入することができる。かかる

*よい。なお、ジェラム(Jeram)の米国特許第4040101号明細書中にはその他の水素化ケイ素樹脂が示されている。

【0026】使用可能な水素化ケイ素シロキサン流動体としてはまた、式

【0027】

【化5】

充填剤は、フュームドシリカ、沈降シリカおよびそれらの混合物の中から選ぶことができる。好ましくは、ビニルシロキサン100重量部当り50重量部未満の充填剤が使用される。フュームドシリカや沈降シリカのごとき補強充填剤の代りに、未硬化状態の組成物の粘度を顕著に上昇させることなしに組成物の引張強さをある程度まで増大させる増量充填剤を使用することもできる。かかる補強充填剤および増量充填剤の実例としては、二酸化チタン、リトポン、酸化亜鉛、ケイ酸ジルコニウム、シリカエロゲル、酸化鉄、ケイソウ土、炭酸カルシウム、シラザン処理シリカ、ガラス繊維、酸化マグネシウム、酸化第二クロム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、 α 石英、焼成クレー、カーボン、黒鉛、コルク、綿、合成繊維などが挙げられる。

【0032】液体射出成形用途のためには、粘度を25℃で50000センチポアズ未満に制限することが好ましく、また25℃で20000センチポアズ未満に制限すれば一層好ましいことが判明している。本発明の熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物は、100~200℃好ましくは120~150℃の温度下で硬化させることができる。

【0033】かかる一液型熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物中に使用される予備生成済み潜伏性白金触媒の量は、熱硬化性オルガノポリシロキサン混合物の重量を基準として5~200ppm好ましくは10~100ppmの白金を与えるのに十分な量であればよい。当業者が本発明を一層容易に実施し得るようにするため、以下に幾つかの実施例を示す。これらの実施例は本発明の実施を例示するものに過ぎないのであって、本発明の範囲を制限するものと解すべきでない。なお、全ての部は重量部である。

【0034】

【実施例1】下記のごとくにして予備生成済み潜伏性白金触媒を調製した。カルステットの米国特許第3775452号明細書中に記載された如くにして塩化白金酸、sym-テトラメチルジビニルジシロキサンおよび炭酸水素ナトリウムを反応させることによって得られた0価の白

金錯体のキシレン溶液 2 l、1 μ l (Pt 濃度 25 ppm、Pt 含量 6.41×10^{-6} モル) を、15 mg (9.63×10^{-5} モル) の 2, 2'-ビピリジンの塩化メチレン溶液 (無色) に添加した。白金錯体の添加後、10 秒以内に無色の溶液が鮮黄色に変化した。こうして得られた反応混合物を室温下で 4 時間にわたり攪拌したが、それ以上の色変化は認められなかった。調製方法に基づけば、室温条件下で 0 価の白金錯体と (白金 1 モル当り 15 モルの) 2, 2'-ビピリジンとの反応によって予備生成済み潜伏性白金触媒の有機溶媒溶液が得られたことがわかる。かかる予備生成済み潜伏性白金触媒の 1 重量% 溶液の試料を X 線吸収広域微細構造 (EXAFS) によって分析したところ、それは白金-窒素結合ではなく白金-炭素結合を含有することが判明した。

【0035】他方、別の手順に従って同じ予備生成済み潜伏性白金触媒を調製した。先ず最初に、カルステットの米国特許第 3775452 号の実施例 4 に従って 0 価の白金錯体を調製したところ、黄色ないし暗褐色の油状物が得られた。現在では、この油状物は白金原子 2 個に対し 3 個のテトラメチルジビニルジシロキサン単位を含有するような構造を有することが知られている。この点に関しては、オルガノメタリックス (Organometallics) 第 6 巻 (1987 年) の 9 頁に収載されたジー・チャンドラ、ピー・ワイ・ロー、ピー・ビー・ヒッチコックおよびエム・エフ・ラッパート (G. Chandra, P.Y. Lo, P. B. Hitchcock & M.F. Lappert) の論文、並びにアンゲバンテ・ヘミー/インターナショナル・エディション・イン・イングリッシュ (Angew. Chem. Int. Ed. Eng.) 第 30 巻 (1991 年) の 438 頁に収載されたピー・ビー・ヒッチコック、エム・エフ・ラッパートおよびエヌ・ジェイ・ウォーハースト (P.B. Hitchcock, M.F. Lappert & N.J. Warhurst) の論文を参照されたい。上記のごとき白金シロキサン錯体 0.132 g (Pt 含量 1.40×10^{-4} モル) に対し、1 ml の C_6D_6 に溶解された 0.026 g (1.68×10^{-4} モル) の 2, 2'-ビピリジンを添加した。こうして得られた混合物は白金 1 モル当り 1.2 当量の 2, 2'-ビピリジンを含有していたが、それを室温下で 10~90 分間にわたって攪拌した。調製方法に基づけば、予備生成済み潜伏性白金触媒が得られたことがわかる。その正体を更に確認するために 1H および ^{13}C NMR 分析を行ったところ、新たな芳香族ピークの存在が認められた。詳しく述べれば、 1H NMR スペクトルは 8.63 ppm (dd, 2H, $J=1, 9$ Hz)、8.47 ppm (dd, 2H, $J=1, 1.5$ Hz)、7.19 ppm (ddd, 2H, $J=1, 5, 16$ Hz) および 6.67 ppm (ddd, 2H, $J=1, 9, 16$ Hz) の δ 値に新たなピークを示したのに対し、BIPY の 1H NMR スペクトルは 8.72 ppm (dd, 2H, $J=1, 8$ Hz)、8.51 ppm (dd, 2H, $J=2, 5$ Hz)、7.19 ppm

(ddd, 2H, $J=1, 5, 16$ Hz) および 6.67 ppm (ddd, 2H, $J=1, 8, 16$ Hz) の δ 値にピークを有していた。また、 ^{13}C NMR スペクトルは 156.2 ppm、148.9 ppm、136.2 ppm、123.2 ppm および 120.7 ppm の δ 値に新たなピークを示したのに対し、BIPY の ^{13}C NMR スペクトルは 156.6 ppm、149.3 ppm、136.6 ppm、123.7 ppm および 121.1 ppm の δ 値にピークを有していた。更にまた、IR スペクトル (KBr) は 1597 cm^{-1} (w)、 1584 cm^{-1} (w)、 1456 cm^{-1} (m)、 1412 cm^{-1} (m) および 758 cm^{-1} (w) に新たなピークを示したのに対し、BIPY の IR スペクトル (KBr) は 1989 cm^{-1} (w)、 1966 cm^{-1} (w)、 1871 cm^{-1} (w)、 1712 cm^{-1} (w)、 1580 cm^{-1} (s)、 1559 cm^{-1} (s)、 1452 cm^{-1} (s)、 1416 cm^{-1} (s) および 756 cm^{-1} (s) にピークを有していた。 1H および ^{13}C NMR スペクトルによれば、BIPY の添加後には遊離のメチル基およびビニル基 ($M^I M^I$) しか存在せず、従って Pt に配位した $M^I M^I$ は存在しないことが判明した。恐らくは、 $M^I M^I$ 配位子が BIPY により置換されて新たな Pt^0 (BIPY)、錯体が生成されたものと考えられる。

【0036】

【実施例 2】熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製するため、ジメチルビニルシロキシ末端単位および平均 350 個のジメチルシロキシ単位を含有するビニル基連鎖停止ジメチルポリシロキサン流動体に対し、該流動体 100 部当り 25 ppm の白金を与えるのに十分な量で実施例 1 の予備生成済み潜伏性白金触媒を添加した。こうして得られた混合物を十分に混合した。次いで、化学結合したヒドロシロキシ単位を含有しかつ 25℃ で 150 センチポアズの粘度を有する水素化ケイ素シロキサン流動体 4 部を添加した。こうして得られた混合物を十分に混合した。水素化ケイ素シロキサン流動体の添加後、混合物は 30 秒でピンク色に変わり、更に 3 分で黄金色に変わった。調製方法に基づけば、こうして得られた混合物は 25 ppm の白金を含有しかつ 25℃ で 3240 センチポアズの粘度を有する熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物であった。

【0037】実施例 1 の予備生成済み潜伏性白金触媒の代りに 0 価の白金錯体と 2, 2'-ビピリジンとの混合物を使用しながら、上記の手順に従って熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。すなわち、上記のごときビニル基連鎖停止ジメチルポリシロキサン流動体 100 部に 15 mg (0.03 重量%) の 2, 2'-ビピリジンを添加し、次いでカルステットの米国特許第 3775452 号に基づく 0 価の白金錯体 29.1 μ l を添加した。その後、上記のごとき水素化ケイ素シロキサン流動体 4 部を添加した。調製方法に基づけば、25 ppm

の白金および抑制剤としての2, 2'-ビピリジンを含む熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物が得られたことがわかる。

【0038】上記のごときオルガノポリシロキサン成分中に実施例1の予備生成済み潜伏性白金触媒を含有する熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物と、上記のごときオルガノポリシロキサン成分中に0価の白金錯体と2, 2'-ビピリジン抑制剤との混合物を含有する熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物との間で比較を行つ*

表 1

シリコン組成物 中の触媒成分	白金含量 (ppm)	2, 2'-ビピリジン 含量 (wt %)	初期粘度	熱老化試験 後の粘度
予備生成済み触媒	25	0.03	3240	3820
抑制剤+0価の白 金錯体	25	0.03	3220	4650
		0.05	3230	4200
		0.10	3240	3860

* 予備生成済み潜伏性白金触媒の調製時における使用量。

【0040】50℃で5日間放置。

上記の結果からわかる通り、それぞれの組成物の初期粘度は同じであったが、(25℃で約120~140日間に相当する)50℃で5日間の熱老化試験期間後においては、実施例1の予備生成済み潜伏性白金触媒を含有する組成物は0価の白金錯体および別途に添加された2, 2'-ビピリジン抑制剤を含有する組成物よりも優れた安定性を示した。

※

表 2

シリコン組成物 中の触媒成分	2, 2'-ビピリジン 含量 (wt %)	120℃でのゲル 化時間 (秒)	150℃でのゲル 化時間 (秒)
予備生成済み触媒	0.03	547	162
抑制剤+0価の白 金錯体	0.03	552	175
	0.05	815	181
	0.10	1242	225
	0.15	—	328
	0.20	—	373
	0.30	—	459

* 予備生成済み潜伏性白金触媒の調製時における使用量。

【0043】上記表1は、抑制剤の濃度の増加に伴って熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物の熱老化特性が向上する傾向のあることを示している。しかしながら、表2によれば、2, 2'-ビピリジン抑制剤の濃度が高くなると熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物の硬化速度が低下することがわかる。

【0044】更にまた、実施例1の予備生成済み潜伏性★

表 3

シリコン組成物 中の触媒成分	2, 2'-ビピリジン 含量 (wt %)	25℃で4週間の貯蔵後における 150℃でのゲル化時間 (秒)
予備生成済み触媒	0.03	165

* た。すなわち、50℃で5日間にわたって放置した後におけるそれぞれの組成物の熱老化特性を、室温下における初期粘度からの粘度変化について測定した。こうして得られた結果を下記表1中に示す。この表中では、組成物に対して別途に添加された2, 2'-ビピリジンは「抑制剤」として示されている。

【0039】

【表1】

※ 【0041】また、サンシャインゲルタイマーを用いてゲル化時間を測定することにより、実施例1の予備生成済み潜伏性白金触媒を含有する組成物の硬化速度と、0価の白金錯体および別途に添加された2, 2'-ビピリジン抑制剤を含有する組成物の硬化速度とを比較した。こうして得られた結果を下記表2中に示す。

【0042】

【表2】

★白金触媒を含有する組成物、および、0価の白金錯体と2, 2'-ビピリジン抑制剤との混合物を含有する組成物に関し、室温下で4週間にわたり貯蔵した後における硬化速度の測定を行った。こうして得られた結果を下記表3中に示す。

【0045】

【表3】

15		
抑制剤+0価の白	0.03	255
金錯体	0.05	242
	0.10	284
	0.15	595
	0.20	875
	0.30	2020

予備生成済み潜伏性白金触媒の調製時における使用量。

【0046】上記の結果によれば、室温下で4週間にわたり貯蔵した後においても、予備生成済み潜伏性白金触媒は、0価の白金錯体と別途に添加された2, 2'-ビピリジン抑制剤との混合物よりも優れた硬化速度および貯蔵安定性を熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物に付与し得ることがわかる。更にまた、予備生成済み潜伏性白金触媒を含有する組成物の優れた硬化速度は室温下で4週間の貯蔵期間にわたって一定に保たれたのに対し、0価の白金錯体および別途に添加された2, 2'-ビピリジン抑制剤を含有する組成物の硬化速度は同じ4週間の貯蔵期間内において増大したこともわかる。

【0047】

【実施例3】ジャーナル・オブ・オルガノメタリック・ケミストリー、第84巻(1975年)の105~115頁に記載されたエヌ・チョードフリーの論文に記載された方法に従ってジメチル(2, 2'-ビピリジン)白金(II)を調製した。すなわち、1, 5-シクロオクタジエンのジメチル白金錯体(CODPtMe₂)(0.33g)および2, 2'-ビピリジン(0.16g)の等モル量を20mlのジエチルエーテル中において室温下で12時間にわたり攪拌した。次いで、20mlのヘキサンを添加した。2時間後、オレンジ色の固体を回収し、ヘキサンで洗い、次いで真空乾燥した。調製方法および¹H NMRスペクトルに基づけば、ジメチル(2, 2'-ビピリジン)白金(II)が得られたことがわかる。

【0048】次に、実施例2のビニル基連鎖停止ジメチルポリシロキサン流動体60g、上記の白金(II)ビピリジン錯体10mg、および実施例2の水素化ケイ素シロキサン流動体2.5gを用いて熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。また、混合物中における触媒の分散を容易にするために約15mlの塩化メチレンを添加した。かかる混合物を混合し、次いで真空中において室温下でストリッピングを施すことによって塩化メチレンを除去した。その結果、均質な流動体が得られた。こうして得られた組成物の137℃におけるゲル化時間は828秒であった。その上、ゲル化生成物は極めて軟らかく、従って硬化が不完全であることを示していた。実施例1の予備生成済み潜伏性白金触媒を同じ重量百分率で使用しながら、上記の手順を繰返した。137℃におけるゲル化時間は290秒であり、また生成物は硬いゲルであった。これは、実施例1の予備生成済み潜伏性白金触媒が熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を硬化させるための触媒として優れたものであることを示して

いる。

【0049】他方、ジクロロビス(ジエチルスルフィド)白金やビス(ベンゾニトリル)ジクロロ白金のごとき各種の白金(II)錯体(白金濃度25ppm、白金含量2.56×10⁻⁵モル)および2, 2'-ビピリジンを用いて白金(II)触媒を調製した。更にまた、ラモロー(Lamoureux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金錯体も評価した。ラモローの白金錯体を用いて調製された触媒は135℃で14時間を越えるゲル化時間および50℃で約18日の安定度を有することが判明した。2, 2'-ビピリジンと共に使用された白金(II)錯体は、ジクロロビス(ジエチルスルフィド)白金の場合には135℃で384秒のゲル化時間を示し、またビス(ベンゾニトリル)ジクロロ白金の場合には135℃で3000秒のゲル化時間を示した。これらの白金(II)錯体はいずれも50℃で約7日の安定度を示した。以上の結果によれば、白金(II)錯体から調製された触媒またはラモローの触媒と比較した場合、0価の白金錯体および2, 2'-ビピリジンから調製された予備生成済み潜伏性白金触媒は熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物用の触媒として優れていることがわかる。

【0050】

【実施例4】実施例1の予備生成済み潜伏性白金触媒と、0価の白金錯体および式(1)によって表わされる多価の特性構造単位を含まない有機窒素化合物(すなわち、テトラメチルエチレンジアミン)から調製された予備生成済み潜伏性白金触媒との間において比較を行った。テトラメチルエチレンジアミンは、一方では実施例1に示されたカルステットの白金錯体と共に予備生成済み潜伏性白金触媒として使用し、また他方ではカルステットの白金錯体を含有する組成物に添加された抑制剤として使用した。詳細な手順は下記の通りである。

【0051】ジメチルビニルシロキシ末端単位および平均140個のジメチルシロキシ単位を含有しかつ25℃で350センチポアズの粘度を有するビニル基連鎖停止ジメチルポリシロキサン流動体50部、10ミクロンの粒度を有するα石英49部、並びにカーボンブラック1部を混合した。かかるシリコンゴム配合物46部に対し、25ppmの白金を実施例1の予備生成済み潜伏性白金触媒の形態で添加した。こうして得られた混合物を十分に混合した後、実施例2の水素化ケイ素シロキサン流動体4部を添加した。こうして得られた熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を以後は「予備生成済み触媒

(実施例1) 含有品」と呼ぶ。

【0052】実施例1の予備生成済み潜伏性白金触媒の代りに、25ppmの白金を米国特許第3775452号に基づくカルステットの触媒と0.005重量%のテトラメチルエチレンジアミンとの混合物の形態で使いながら、上記の手順を繰返した。こうして得られた熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を以後は「抑制剤(TMEDA)含有品」と呼ぶ。また、2,2'-ビピリジンの代りにTMEDAを使用しながら実施例1の場合と*

表 4

135℃でのゲル化時間(秒)	
予備生成済み触媒(実施例1)含有品	256
抑制剤(TMEDA)含有品	847
予備生成済み触媒(TMEDA)含有品	2759

上記の結果によれば、式(1)の特性構造単位を有する有機窒素化合物を反応させることによって調製された予備生成済み潜伏性白金触媒は135℃で優れた硬化速度を有する熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を与えることがわかる。

【0054】更にまた、上記のごとき熱硬化性オルガノ*

表 5

50℃での粘度変化		
	初期	5日後
予備生成済み触媒(実施例1)含有品	864	904
抑制剤(TMEDA)含有品	872	1030
予備生成済み触媒(TMEDA)含有品	992	1680

上記の結果によれば、本発明の熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物は50℃で5日間の促進老化試験期間にわたって優れた貯蔵安定性を示すことがわかる。

【0056】

【実施例5】実施例1に記載された0価の白金錯体および1,10-フェナントロリン(1,10-phen)を用いて予備生成済み潜伏性白金触媒を調製した。詳しく述べれば、0価の白金錯体0.132g(Pt含量1.40×10⁻⁴モル)に対し、0.0302g(1.68×10⁻⁴モル)の1,10-フェナントロリンを添加した。

1,10-フェナントロリンは1mlのCDCl₃に溶解された溶液として添加した。白金1モル当り1.2当量の1,10-フェナントロリンを含有する混合物は最初は無色であったが、2種の成分が混合するとほとんど瞬間的に金黄色に変わった。調製方法に基づけば、0価の白金錯体および1,10-フェナントロリンから調製された予備生成済み潜伏性白金触媒の溶液が得られたことがわかる。生成物の正体を更に確認するために¹Hおよび¹³C NMR分析を行ったところ、新たな芳香族ピークの存在が認められた。詳しく述べれば、¹H NMRスペクトルは8.91ppm(dd, 2H, J=2, 5Hz)、7.60ppm(dd, 2H, J=2, 8Hz)、7.21ppm(s, 2H)および7.04ppm(dd, 2H, J=5, 8Hz)のδ値に新たなピークを示した

*同様にして調製された予備生成済み潜伏性白金触媒を使用することにより、上記の手順に従って更に別の熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。かかる組成物を以後は「予備生成済み触媒(TMEDA)含有品」と呼ぶ。これらの組成物を試験することによって得られた結果を下記表4中に示す。

【0053】

【表4】

*ポリシロキサン組成物に関して50℃で5日間の促進老化試験を行った。こうして得られた結果を下記表5中に示す。

【0055】

【表5】

のに対し、1,10-phenの¹H NMRスペクトルは8.98ppm(dd, 2H, J=2, 8Hz)、7.23ppm(s, 2H)および7.03ppm(dd, 2H, J=4, 8Hz)のδ値にピークを有していた。更にまた、IRスペクトル(KBr)は1583cm⁻¹(w)、1560cm⁻¹(w)、1456cm⁻¹(w)、1417cm⁻¹(m)および1410cm⁻¹(m)に新たなピークを示したのに対し、1,10-phenのIRスペクトル(KBr)は1645cm⁻¹(w)、1616cm⁻¹(w)、1587cm⁻¹(m)、1561cm⁻¹(m)、1422cm⁻¹(s)、852cm⁻¹(s)および737cm⁻¹(m)にピークを有していた。¹Hおよび¹³C NMRスペクトルによれば、1,10-phenの添加後には遊離のM^{II}M^{II}しか存在せず、従ってPtに配位したM^{II}M^{II}は存在しないことが判明した。恐らくは、M^{II}M^{II}配位子が1,10-phenにより置換されて新たなPt⁰(1,10-phen)錯体が生成されたものと考えられる。

【0057】2,2'-ビピリジンを用いて調製された予備生成済み潜伏性白金触媒の代りに1,10-フェナントロリンを用いて調製された上記の予備生成済み潜伏性白金触媒を等モル量で使用しながら、実施例2の手順に従って熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。その結果、実質的に同等な硬化特性が認められた。

【0058】

【実施例6】実施例5の手順に従い、実施例1に記載された0価の白金錯体0.133g (Pt含量 1.42×10^{-4} モル) に対し、1mlのCDCl₃に溶解された1.2当量(0.030g、 1.71×10^{-4} モル)の4-フェニル-1,2,4-トリアゾリン-3,5-ジオン(PTD)を添加した。最初は赤色であった混合物は、ほとんど瞬間的に濃い茶色に変わった。2.5時間後、混合物は更に緑褐色に変わった。調製方法に基づけば、0価の白金錯体および4-フェニル-1,2,4-トリアゾリン-3,5-ジオンから調製された予備生成済み潜伏性白金触媒が得られたことがわかる。かかる予備生成済み潜伏性白金触媒の正体を更に確認するために¹Hおよび¹³C NMR分析を行ったところ、新たな芳香族ピークの存在が認められた。詳しく述べれば、¹H NMRスペクトルは7.45ppm (m、幅広い)のδ値に新たなピークを示したのに対し、PTDの¹H NMRスペクトルは7.44ppm (m、5H、鋭い)のδ値にピークを有していた。また、¹³C NMRスペクトルは119.1ppm (幅広い)、125.7ppm (幅広い)および119.9ppm (幅広い)のδ値に新たなピークを示したのに対し、PTDの¹³C NMRスペクトルは157.7ppm、129.9ppm、129.5ppm、129.3ppmおよび123.9ppmのδ値にピークを有していた。更にまた、IRスペクトル(KBr)は1714cm⁻¹ (m、幅広い)および1411cm⁻¹ (w、幅広い)に新たなピークを示したのに対し、PTDのIRスペクトル(KBr)は1771cm⁻¹ (s)、1749cm⁻¹ (s)、1716cm⁻¹ (m、幅広い)、1701cm⁻¹ (m、幅広い)および1400cm⁻¹ (m、鋭い)にピークを有していた。¹Hおよび¹³C NMRスペクトルによれば、PTDの添加後には遊離のM^{VI}M^{VI}しか存在せず、従ってPtに配位したM^{VI}M^{VI}は存在しないことが判明した。恐らくは、M^{VI}M^{VI}配位子がPTDにより置換されて新たなPt⁰(PTD)、錯体が生成されたものと考えられる。

【0059】0価の白金錯体およびPTDから調製された上記の予備生成済み潜伏性白金触媒を有効量で使用しながら、実施例2の手順に従って熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。その結果、実質的に同等な硬化特性が認められた。

【0060】

【実施例7】実施例5の手順に従い、実施例1に記載された0価の白金錯体0.200g (Pt含量 2.11×10^{-4} モル) に対し、1mlのCDCl₃に溶解された1.2当量(0.067g、 2.53×10^{-4} モル)のアゾビストルオイル(ABT)を添加した。こうして得られた混合物は最初は橙黄色であったが、2種の成分が混合すると赤色に変わった。2時間後、混合物は更に橙赤色に変わった。調製方法に基づけば、0価の白金錯体

とABTとの反応によって生じた予備生成済み潜伏性白金触媒が得られたことがわかる。かかる予備生成済み潜伏性白金触媒の正体を更に確認するために¹Hおよび¹³C NMR分析を行ったところ、新たなピークの存在が認められた。詳しく述べれば、¹H NMRスペクトルは7.79ppm (m、4H)、7.17ppm (m、4H)および2.28ppm (m、6H)のδ値に新たなピークを示したのに対し、ABTの¹H NMRスペクトルは7.92ppm (d、4H、J=8Hz)、7.35ppm (d、4H、J=8Hz)および2.46ppm (s、6H)のδ値にピークを有していた。また、¹³C NMRスペクトルは146.5ppm、130.7ppm、129.9ppm、129.5ppm、128.9ppm、128.8ppm、128.0ppm、126.3ppm、22.0ppm、21.5ppmおよび21.4ppmのδ値に新たなピークを示したのに対し、ABTの¹³C NMRスペクトルは180.7ppm、146.6ppm、130.7ppm、129.8ppm、126.3ppmおよび22.0ppmのδ値にピークを有していた。更にまた、IRスペクトル(KBr)は1723cm⁻¹ (w)、1628cm⁻¹ (m)、1611cm⁻¹ (m)、1574cm⁻¹ (m)および1259cm⁻¹ (s)に新たなピークを示したのに対し、ABTのIRスペクトル(KBr)は1718cm⁻¹ (s)、1607cm⁻¹ (m)、1244cm⁻¹ (m)および1176cm⁻¹ (m)にピークを有していた。¹Hおよび¹³C NMRスペクトルによれば、ABTの添加後には遊離のM^{VI}M^{VI}しか存在せず、従ってPtに配位したM^{VI}M^{VI}は存在しないことが判明した。恐らくは、M^{VI}M^{VI}配位子がABTにより置換されて新たなPt⁰(ABT)、錯体が生成されたものと考えられる。上記の予備生成済み潜伏性白金触媒を有効量で使用して熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。その結果、実施例2の場合と実質的に同等な硬化特性が認められた。

【0061】

【実施例8】実施例1の手順に従い、実施例1に記載された0価の白金錯体0.200g (Pt含量 2.11×10^{-4} モル) に対し、1mlのCDCl₃に溶解された3.1当量(0.113g、 6.45×10^{-4} モル)のアゾビス(N,N'-ジメチルホルムアミド)(ABDMF)を添加した。こうして得られた混合物は最初は金色であったが、2種の成分が混合すると瞬間的に黄褐色に変わった。調製方法に基づけば、0価の白金錯体とABDMFとの反応によって生じた予備生成済み潜伏性白金触媒が得られたことがわかる。かかる予備生成済み潜伏性白金触媒の正体を更に確認するために¹Hおよび¹³C NMR分析を行ったところ、¹³C NMRスペクトル中において新たなメチル基ピークおよび新たなカルボニル基ピークの存在が認められた。詳しく述べれば、¹H NMRスペクトルは2.96ppm (s、6H)およ

び2.87ppm (s, 6H) の δ 値に新たなピークを示したのに対し、ABDMFの ^1H NMRスペクトルは3.05ppm (s, 6H) および2.96ppm (s, 6H) の δ 値にピークを有していた。また、 ^{13}C NMRスペクトルは161.4ppm、158.8ppm および36.2ppm の δ 値に新たなピークを示したのに対し、ABDMFの ^{13}C NMRスペクトルは161.2ppm および35.9ppm の δ 値にピークを有していた。更にまた、IRスペクトル(KBr)は1705 cm^{-1} (s、幅広い)、1597 cm^{-1} (m) および1402 cm^{-1} (s、幅広い) に新たなピークを示したのに対し、ABDMFのIRスペクトル(KBr)は1682 cm^{-1} (s)、1667 cm^{-1} (s)、1377 cm^{-1} (m) および1140 cm^{-1} (m) にピークを有していた。 ^1H および ^{13}C NMRスペクトルによれば、ABDMFの添加後には遊離の $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}$ しか存在せず、従ってPtに配位した $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}$ は存在しないことが判明した。恐らくは、 $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}$ 配位子がABDMFにより置換されて新たな Pt^0 (ABDMF)、錯体が生成されたものと考えられる。

【0062】ABDMFを用いて調製された上記の予備生成済み潜伏性白金触媒を有効量で使用しながら、実施例2の手順に従って熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を調製した。実施例2の手順に従って測定したところ、かかる組成物は満足すべき硬化特性を示した。

【0063】

【実施例9】実施例5の手順に従い、実施例1に記載された0価の白金錯体0.205g (Pt含量 3.8×10^{-4} モル) に対し、60 μl (3.8×10^{-4} モル) のアゾジカルボン酸ジエチル(DEAD) および0.5mlのC₆D₆を添加した。こうして得られた混合物は最初は金色であったが、ほとんど瞬間的に赤色に変わり、そして3時間後には黄色に変わった。調製方法に基づけば、0価の白金錯体とDEADとの反応によって生じた予備生成済み潜伏性白金触媒が得られたことがわかる。かかる予備生成済み潜伏性白金触媒の正体を更に確認するために ^1H および ^{13}C NMR分析を行ったところ、新たなエチル基ピークの存在が認められた。詳しく述べれば、 ^1H NMRスペクトルは0.82ppm (t, J=7Hz)、0.83ppm (t, J=7Hz)、3.87ppm (q, J=7Hz) および3.88ppm (q, J=7Hz) の δ 値に新たなピークを示したのに対し、DEADの ^1H NMRスペクトルは0.86ppm (t, J=7Hz) および3.93ppm (q, J=7Hz) の δ 値にピークを有していた。更にまた、IRスペクトルは1732 cm^{-1} 、1531 cm^{-1} 、1234 cm^{-1} 、1085 cm^{-1} および810 cm^{-1} に新たなピークを示した。 ^1H および ^{13}C NMRスペクトルによれば、DEADの添加後には遊離の $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}$ しか存在せず、従ってPtに配位した $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}$ は存在しないことが判明した。恐らくは、 $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}$ 配位子がDEADにより置換されて新たな

Pt^0 (DEAD)、錯体が生成されたものと考えられる。

【0064】次の手順に従って一液型オルガノポリシロキサン組成物を調製した。すなわち、実施例2のビニル基連鎖停止ジメチルポリシロキサン流動体50gと、25ppmの白金濃度を与えるのに十分な量の予備生成済み潜伏性白金触媒とを混合することにより、黄緑色の均質な混合物を得た。かかる混合物に実施例2の水素化ケイ素シロキサン流動体1.25g (2.5重量部)を添加し、そして得られた組成物を約2分間にわたって混和した。かかる組成物の150℃におけるゲル化時間を測定したところ、833秒であった。かかる組成物はまた、50℃で約23日の促進安定度および90日を越える室温安定度を示した。

【0065】

【実施例10】実施例1の手順に従い、実施例1に記載された0価の白金錯体0.200g (Pt含量 2.11×10^{-4} モル) に対し、1mlの CDCl_3 に溶解された1.2当量(0.051g、 2.53×10^{-4} モル)のアゾジカルボン酸ジイソプロピル(DIAD)を添加した。こうして得られた混合物は最初は金色であったが、2種の成分が混合するとほとんど瞬間的に赤色に変わり、そして2時間後には黄色に変わった。調製方法に基づけば、0価の白金錯体とDIADとの反応によって生じた予備生成済み潜伏性白金触媒が得られたことがわかる。かかる予備生成済み潜伏性白金触媒の正体を更に確認するために ^1H および ^{13}C NMR分析を行ったところ、 ^{13}C NMRスペクトル中において新たなイソプロピル基ピークおよび新たなカルボニル基ピークの存在が認められた。詳しく述べれば、 ^1H NMRスペクトル(CDCl_3)は1.40ppm (s, 12H, J=6Hz) および5.21ppm (sept, 2H, J=6Hz) の δ 値に新たなピークを示したのに対し、DIADの ^1H NMRスペクトルは1.39ppm (d, 12H, J=3Hz) および5.20ppm (sept, 2H, J=3Hz) の δ 値にピークを有していた。また、 ^{13}C NMRスペクトルは159.8ppm、74.0ppm、21.9ppm および21.5ppm の δ 値に新たなピークを示したのに対し、DIADの ^{13}C NMRスペクトルは159.9ppm、74.3ppm および21.5ppmの δ 値にピークを有していた。更にまた、IRスペクトル(KBr)は1728 cm^{-1} (m、幅広い)、1469 cm^{-1} (w)、1259 cm^{-1} (m) および1078 cm^{-1} (s) に新たなピークを示したのに対し、DIADのIRスペクトル(KBr)は1777 cm^{-1} (vs)、1470 cm^{-1} (w)、1390 cm^{-1} (w)、1246 cm^{-1} (s) および1098 cm^{-1} (s) にピークを有していた。 ^1H および ^{13}C NMRスペクトルによれば、DIADの添加後には遊離の $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}$ しか存在せず、従ってPtに配位した $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}$ は存在しないことが判明した。

恐らくは、 M^I M^I 配位子がDIADにより置換されて新たな Pt^0 (DIAD)、錯体が生成されたものと考えられる。

【0066】

【実施例11】250～400センチポアズの平均粘度を有するビニル基連鎖停止ジメチルポリシロキサン流動体92部を、市販の α 石英であるミヌシル(minusil) 47.5部およびヘキサメチルジシラザンで処理されたヒュームドシリカ0.5部と混合した。ロス(Ross)社製の二重遊星型ミキサーを用いてかかる混合物を混和することにより、800センチポアズの粘度を有する均質な基礎組成物を得た。

【0067】0.189gのキナゾリンを実施例1に記載された0価の白金錯体0.2gおよびテトラヒドロフラン1gと混合した。かかる混合物を攪拌した後、得られた白金・キナゾリン触媒0.19gを上記の基礎組成物48gに添加し、次いで実施例2の水素化ケイ素シロキサン流動体2gを添加した。こうして得られた組成物は、50℃で24日間の貯蔵後に1330センチポアズの粘度を有していた。かかる組成物の一部を150℃で20分間にわたり加熱したところ、ショアA型硬度計で測定して43の硬さを有する硬化生成物を得られた。

【0068】

【実施例12】0.566gのキノキサリンを0価の白金錯体0.2gと混合した点を除き、実施例11の場合と同じ手順を繰返した。攪拌後、得られた白金・キノキサリン触媒0.31gを実施例11に記載された基礎組成物48gに添加し、次いで水素化ケイ素シロキサン架橋剤2gを添加した。こうして得られた組成物は、50℃で4日間の貯蔵後に1270センチポアズの粘度を有していた。かかる組成物を150℃で20分間にわたり加熱したところ、ショアA型硬度計で測定して49の硬さを有する硬化生成物を得られた。

【0069】

【実施例13】0.057gの4,4'-トリメチレンジピリジンを0価の白金錯体0.2gと混合した点を除き、実施例11の場合と同じ手順を繰返した。攪拌後、得られた白金・トリメチレンジピリジン触媒0.17gを実施例11に記載された基礎組成物48gに添加し、次いで水素化ケイ素シロキサン架橋剤2gを添加した。こうして得られた組成物は、50℃で16日間の貯蔵後に1250センチポアズの粘度を有していた。かかる組成物を150℃で30分間にわたり加熱したところ、ショアA型硬度計で測定して38の硬さを有する硬化生成物を得られた。

【0070】

【実施例14】0.67gの2,2':6',2''-テルピリジンを0価の白金錯体0.2gと混合した点を除き、実施例11の場合と同じ手順を繰返した。攪拌後、得られた白金・テルピリジン触媒0.21gを実施例11に記載された基礎組成物48gに添加し、次いで水素化ケイ素シロキサン架橋剤2gを添加した。こうして得られた組成物は、50℃で18日間の貯蔵後に1500センチポアズの粘度を有していた。かかる組成物を150℃で30分間にわたり加熱したところ、ショアA型硬度計で測定して41の硬さを有する硬化生成物を得られた。

【0071】

【実施例15】0.34gのキノリンを0価の白金錯体0.2gと混合した点を除き、実施例11の場合と同じ手順を繰返した。攪拌後、得られた白金・キノリン触媒0.21gを実施例11に記載された基礎組成物48gに添加し、次いで水素化ケイ素シロキサン架橋剤2gを添加した。こうして得られた組成物は、50℃で7日間の貯蔵後に1140センチポアズの粘度を有していた。かかる組成物を150℃で30分間にわたり加熱したところ、ショアA型硬度計で測定して46の硬さを有する硬化生成物を得られた。

【0072】

【実施例16】0.34gのイソキノリンを0価の白金錯体0.2gと混合した点を除き、実施例11の場合と同じ手順を繰返した。攪拌後、得られた白金・イソキノリン触媒0.21gを実施例11に記載された基礎組成物48gに添加し、次いで水素化ケイ素シロキサン架橋剤2gを添加した。こうして得られた組成物は、50℃で7日間の貯蔵後に848センチポアズの粘度を有していた。かかる組成物を150℃で30分間にわたり加熱したところ、ショアA型硬度計で測定して38の硬さを有する硬化生成物を得られた。

【0073】上記の実施例は本発明の極めて多数の実施の態様のほんの一部を例示するものに過ぎないのであって、本発明はこれらの実施例に先立って記載されたようなシリコーン流動体を実質的に存在しない状態において0価の白金錯体と式(1)の特性構造単位を有する有機窒素化合物とを反応させることによって得られる遥かに多くの種類の予備生成済み潜伏性白金触媒およびそれらの調製方法を提供するものであることを理解すべきである。本発明はまた、遥かに多くの種類の熱硬化性オルガノポリシロキサン組成物を提供するものでもある。

フロントページの続き

(72)発明者 ウィリアム・バー・ローレンス
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、カイ
ロ、ピー・オー・ボックス112 (番地なし)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.